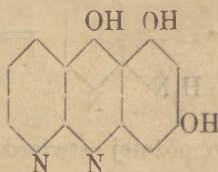


# O syntezie i produktach utlenienia oksy-pochodnych benzo- i dwubenzo- naftyrydyny.

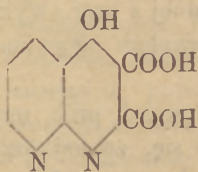
Napisał

Edward Sucharda.

W przeprowadzonej przed kilku laty kondenzacji kwasu 2-aminonikotynowego z floroglucyną<sup>1</sup> stwierdziłem, że produktem reakcji była tam 5, 6, 8-trójoksybenzo- 1, 10-naftyrydyna wzoru:

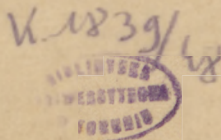


Związek ten utleniany dał 6, 7-dwukwas- 5-oksy- 1, 8-naftyrydyny wzoru:



Z dwukwasu otrzymałem monokwas i samą oksynaftyrydynę. Natem, z powodu braku materiału, pracę przerwałem, mimo że próby otrzymania substancji macierzystej, t. j. 1, 8-naftyrydyny były wysoce nęcające.

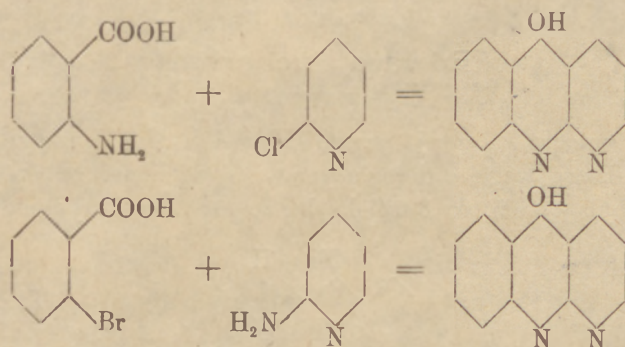
<sup>1</sup> Sucharda E. Kosmos 1920, str. 123.



Podana powyżej droga syntezy oksynaftyrydyny, przedstawiała w przeprowadzeniu tak poważne trudności, że zmuszony byłem poszukiwać za innymi metodami, umożliwiającymi łatwiejsze uzyskiwanie pochodnych 1, 8-naftyrydyny.

Oparłem się przy tem na dość łatwo dostępnej 2-chloro- względnie 2-aminopirydynie i analogicznych pochodnych chinoliny i kondenzowałem te ciała z kwasem antranilowym, względnie o-bromo- lub o-chlorobenzoesowym.

Rezultatem kondensacji 2-chloropirydyny z kwasem antranilowym i 2-aminopirydyny z kwasem o-bromo-, względnie o-chlorobenzoesowym było ciało przewidywane przy normalnym biegu następujących reakcyi:



Związek ten, jak to później stwierdziłem, został otrzymany przez Reisserta<sup>1</sup> przez rozkład kwasu, uzyskanego drogą kondensacji kwasu 2-chloronikotynowego z kwasem antranilowym.

Reissert nazwał swój związek chinochinolonem, ja jednak, z przyczyn podanych w jednej z prac, wykonanych wspólnie z prof. Niementowskim<sup>2</sup>, nazwałem omawiane połączenie 6-oksybenzo-1, 10-naftyrydyną.

W toku przeprowadzanych prób, mających na celu określenie wydatku reakcyi, okazało się, że najkorzystniej przebiega kondensacja 2-aminopirydyny z kwasem o-bromo-, względnie o-chlorobenzoesowych.

Produktu pośredniego reakcyi, zatem kwasu pirydyloantranilowego, nie udało się wyosobnić.

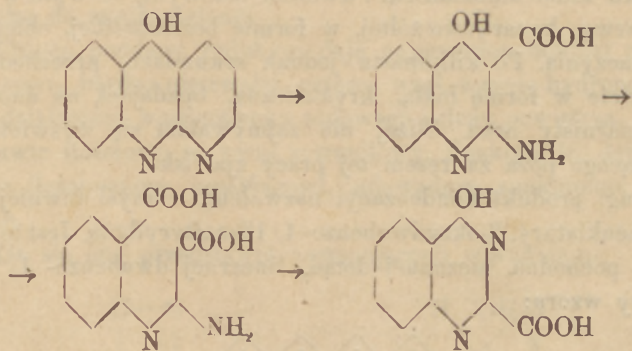
<sup>1</sup> Reissert, B. 28, 126.

<sup>2</sup> Niementowski St. i Sucharda E., Rozpr. W. M. P. Ak. Um. 56 A. 337 i 58 A. 293, także J. pr. (II) 94, 193 i B. 52, 485.

Ze względu na cel pracy, wspomniany na wstępie, najciekawszym było poddanie otrzymanej oksybenzonaftyrydyny działaniu utleniającemu nadmanganianu potasowego. Przewidywałem tu powstawanie dwukwasu oksy-1, 8-naftyrydyny na skutek spalania skrajnego pierścienia benzolowego. Przypuszczenia zawiodły w zupełności. W żadnym przypadku prowadzonego utleniania, nie wyosobniłem najmniejszych ilości tego dość charakterystycznego dwukwasu.

Produktem utleniania było tu zawsze ciało natury kwaśnej, wzoru ogólnego  $C_9H_6O_3N_2$ . Przy bliższym poznaniu własności tego związku, stwierdziłem niewątpliwie, że jest on nieznanym dotychczas 2-kwasem-4-oksychinazoliny.

Wysoce interesujący, a skomplikowany proces tworzenia się tego ciała w toku utleniania oksybenzonaftyrydyny, da się przedstawić następującymi równaniami:

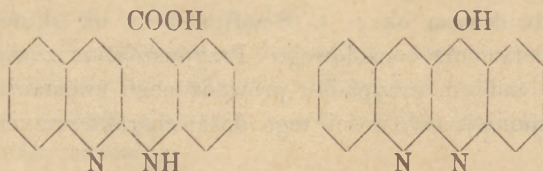


Próbie otrzymania tego kwasu, na drodze utleniania 2-metylo-4-oksychinazoliny przeprowadzał prof. Niementowski<sup>1</sup>, jednak bez dodatniego wyniku. Ponieważ kwestya ta była w moim przypadku pierwszorzędного znaczenia, powtórzyłem próby utleniania metylooksychinazoliny, przyczem zadanie moje było o tyle łatwiejsze, że znała mi już była wielka nietrwałość i inne własność i 2-kwasu-4-oksychinazoliny.

Przy stosowaniu szczególnych warunków wyosobnienia tego związku, udało mi się otrzymać go w stanie czystym, przyczem okazał on się identycznym z produktem utleniania 5-oksybenzo-1, 10-naftyrydyny.

<sup>1</sup> Niementowski St., Rozp. W. M. P. Ak Um. 31, 247.

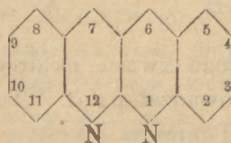
Kondensacye 2-chlorochinoliny z kwasem antranilowym, względnie 2-aminochinoliny z kwasem o-bromo- lub o-chlorobenzoesowym przeszły z wytworzeniem obok siebie dwu ciał o wzorach:



Pierwsze z nich było zatem pośrednim, drugie końcowym produktem reakcyi.

Związek pierwszy, będący kwasem 2-chinoiloantranilowym budzi szczególny interes ze względu na obserwowane na nim zmiany, powodowane najprawdopodobniej, nieznanymi mi bliżej, przegrupowaniami wewnętrznymi. Jeśli mianowicie roztwór wodny jego chlorowodoru zadać amoniakiem i kwasem octowym, to wpraw opada ciało barwy kanarkowo-żółtej, w formie bezkształtnej, oblepiające ściany naczynia. Po kilkunastu jednak sekundach, przechodzi ono samoczynnie w formę białą, krystaliczną, opadającą na dno, jako ciężki, ziarnisty osad. Bliżej nie zajmowałem się wyświetleniem tego, leżącego poza zakresem tej pracy zjawiska.

Drugi produkt kondensacyi nazwałem, w myśl dawniej przyjętej nomenklatury, 6-oksydwubenzo- 1, 12-naftyrydyną. Jest to zatem pierwsza pochodna, nieznaney dotąd, linearnej dwubenzo- 1, 12-naftyrydyny wzoru:



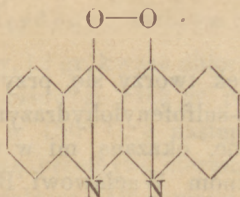
Związek ten można także otrzymać przez ogrzewanie kwasu chinoiloantranilowego wprost lub z kwasem siarkowym.

6-oksydwubenzo- 1, 12-naftyrydyna ma charakter zasadowy. Ogrzana ze zgęszczonym kwasem siarkowym daje łatwo jednosulfopochodną.

Poddanie jej procesom utlenienia nadmanganianem potasowym, było interesującym ze względu na porównanie ze znanym już zachowaniem się w tych warunkach 5-oksybenzo- 1, 10-naftyrydyny.

Otóż i tu wszelkie przewidywania zawiodły. Produktem utle-

nienia 6-oksydwubenzonaftyrydyny był związek ogólnego wzoru  $C_{16}H_8O_2N_2$ . Przy bliższym zbadaniu okazało się, że połączenie ma charakter chinonowy i jest mianowicie 6, 7-chinonem dwubenzo-1, 12 naftyrydyny, wzoru:

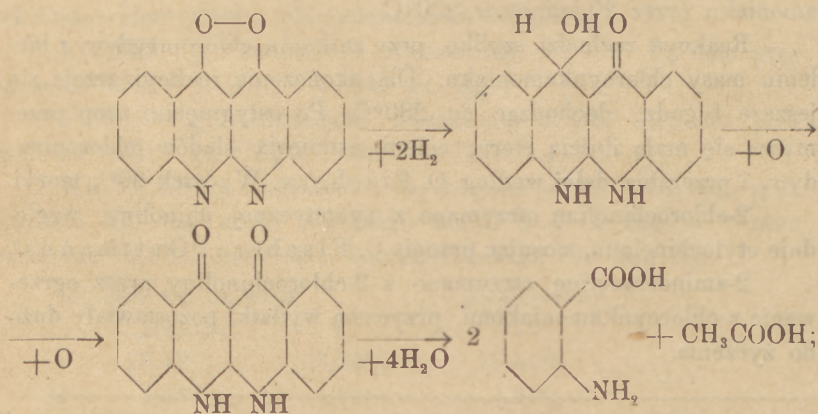


Jestto zatem, jak dotąd, jedyny przedstawiciel typu perichinonów w związkach organicznych.

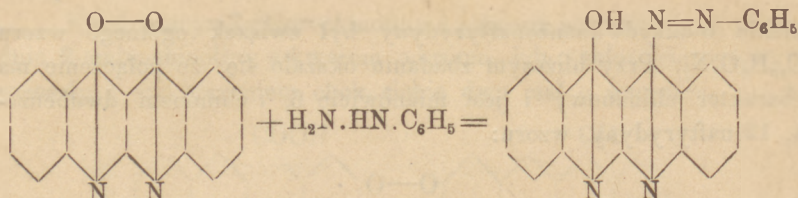
Związek ten rozpuszcza się w ługu alkoholowym, przyczem stopniowo, przy ogrzaniu, przechodzi barwa roztworu przez indygowoniebieską do zgnilo-zielonej.

Chinon poddany redukcji daje najprawdopodobniej podwójną sól cynową, bardzo nietrwałej, cztero- względnie sześć-hydro pochodnej, która działaniem wodorotlenku sodowego i tlenu powietrza, rozkłada się prawie ilościowo na kwas antranilowy. Reakcja ta, dzięki temu właśnie ilościowemu przebiegowi, udowadnia znakomicie budowę chinonu.

Da się ona przedstawić następującymi równaniami:



Chinon dwubenzonaftyrydyny ogrzewany z fenylohydrazyną, daje w dobrym wydatku czerwony barwik azowy, w myśl reakcji:



Analogiczny związek tworzy się, przy ogrzewaniu w zawiesinie wodnej chinonu z p-sulfofenylohydrazyną.

Za skuteczną pomoc, okazaną mi w części eksperymentalnej tej pracy, dziękuję Panom Wacławowi Bielnickiemu, Antoniemu Szajnie i Leopoldowi Klisieckiemu.

### Część doświadczalna.

#### Materyały wyjściowe.

Użyta w kondensacji 2-chloropirydynę, otrzymano z pirydyny, według pracy O. Fischera<sup>1</sup>.

2-aminopirydynę otrzymano z chloropirydyny, przez ogrzewanie z chloreynkamoniakiem, przyczem przepis O. Fischera znacznie zmodyfikowano. Okazało się mianowicie, że grzanie tych dwu ciał w rurze zatopionej przez 5 godzin, w temp 220 C. jest zbędnem, a dochodzi się do tych samych rezultatów, gdy w kolbie otwartej, z rurą zwrotną, grzeje się 1 cz. chloropirydyny z 4 cz. chloreynkamoniaku przez 20 minut w 230° C.

Reakcja zachodzi szybko, przy znikaniu chloropirydyny i bieleniu masy chloreynkamoniaku. Dla ukończenia reakcyi grzeje się jeszcze 1 godz., dochodząc do 280° C. Po ostygnięciu, stop przeemywa się małą ilością eteru, celem usunięcia śladów chloropirydyny i przerabia dalej według O. Fischera. Wydatek 90% teoryi.

2-chlorochinolinę otrzymano z syntetycznej chinoliny, względnie etylochinolonu, stosując przepis O. Fischera i Guttmana<sup>2</sup>.

2-aminochinolinę otrzymano z 2-chlorochinoliny przez ogrzewanie z chloreynkamoniakiem, przyczem wydatki pozostawiały dużo do życzenia.

<sup>1</sup> Fischer O., B. 32, 1301, także Steinhauser i Diepolder J. pr. (2) 93, 387.

<sup>2</sup> Fischer O. i Guttman, J. pr. 93, 279.

Używany w kondensacjach kwas antranilowy, był produktem technicznym, oczyszczonym przez krystalizację.

Kwas o-bromo-, względnie o-chlorobenzoesowy otrzymano z kwasu antranilowego, według przepisu Gräbe<sup>1</sup>.

Kondensacja 2-aminopirydyny z kwasem o-chlorobenzoesowym.

6 gr. aminopirydyny, 12 gr. kwasu chlorobenzoesowego, 10,8 gr. wyprażonego węgla potasowego i 0,3 gr. pyłu miedziowego starto razem i grzano 6 godz. w 150° C, a następnie 6 godz. w 200° C.

Po ostygnięciu, masę przemyto eterem, poczem wygotowano kilkakrotnie z kwasem solnym. Otrzymany w ten sposób roztwór, zadano na gorąco nadmiar amoniaku. Wydzielony osad, zebrano na sączku, przemyto wodą i po wysuszeniu, krystalizowano z ligroiny. Wydatek 3,2 gr.

Kondensacja 2-chloropirydyny z kwasem antranilowym.

3 gr. kwasu antranilowego, 3 gr. węgla potasowego, 0,2 gr. pyłu miedziowego roztarto i po przeniesieniu do kolby, zadano 4,5 gr chloropirydyny i 18 cm<sup>3</sup> nitrobenzolu. Po sześciu godzinach gotowania, oddestylowano nitrobenzol z parą wodną, zaś pozostałość wygotowano kilkakrotnie z kwasem solnym. Tak otrzymany roztwór, zadano nadmiar amoniaku i wydzielony przytem osad oksybenzynaftirydyny, zebrano na sączku, przemyto wodą i suchy przekrystalizowano z ligroiny. Otrzymana oksybenzynaftirydyna wykazuje własności identyczne z chinochinolonem Reisserta.

I. 0,1453 gr. substancji, wysuszonej w 105° C, dało przy spalaniu 0,3917 gr. CO<sub>2</sub> i 0,0540 gr. H<sub>2</sub>O;

II. 0,1634 gr. substancji, wysuszonej w 105° C, dało przy spalaniu 0,4400 gr. CO<sub>2</sub> i 0,0629 gr. H<sub>2</sub>O;

III. 0,0952 gr. substancji, wysuszonej w 105° C, dało przy spalaniu 13,1 cm<sup>3</sup> azotu, zebranego nad 23%-owym ługiem, w temperaturze 19,9° C, przy ciśn. barometrycznym 733 mm Hg.

Oblicza się na wzór		Znaleziono:		
	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub> :	I.	II.	III.
C	73,47%	73,52%	73,44%	—
H	4,08%	4,15%	4,27%	—
N	14,29%	—	—	15,01%

<sup>1</sup> Gräbe, Ann. 276, 54.

5-oksibenzo- 1,10-naftyrydyna daje się krystalizować z ligroiny,; rozcieńczone jej roztwory w kwasie solnym wykazują silną niebieską fluorycencyę; nie tworzy acetylopochoonej; z kwasami mineralnymi daje hydrolizujące się sole.

Chlorowodorek  $C_{11}H_8ON_2 \cdot HCl$ .

0,5 gr. subst. rozpuszczono w 8 cm<sup>3</sup> 15% kwasu solnego i wykrystalizowany z tego roztworu związek, odsączono na pompie i wysuszono na powietrzu. Przedstawia pilśń, barwy białej, o p. t. 220—230° C. z rozkładem.

0,1039 gr. substancji wysuszonej na powietrzu, zużyło, przy bezpośrednim miareczkowaniu wobec fenolftaleiny, 5,81 cm<sup>3</sup> ługu sodowego, zawierającego 0,002900 gr. NaOH w 1 cm<sup>3</sup>;

Oblicza się na wzór:	Znaleziono:
$C_{11}H_8ON_2 \cdot HCl$	
HCl	14,75%
15,32	

Siarczan  $C_{11}H_8ON_2 \cdot H_2SO_4$ .

0,5 gr. substancji rozpuszczono na gorąco w 7 cm<sup>3</sup> 25% kwasu siarkowego. Wykrystalizowaną sól zebrano na sączek, przemyto alkoholem i wysuszono na powietrzu.

Siarczan oksybenzynaftyrydyny jest związkami drobnokrystalicznym, barwy białej, topi się w 243° C.

0,1056 gr. substancji wysuszonej na powietrzu, zużyło przy miareczkowaniu wobec fenolftaleiny 9,5 cm<sup>3</sup> ługu, zawierającego 0,002900 gr. NaOH w 1 cm<sup>3</sup>;

Oblicza się na wzór:	Znaleziono:
$C_{11}H_8ON_2 \cdot H_2SO_4$	
$H_2SO_4$	32,88%
33,34%	

Utlenianie 5-oksibenzo- 1,10-naftyrydyny.

2 gr. oksybenzynaftyrydyny i 0,6 gr. wodorotlenku potasowego roztarto z kilku kroplami wody na papkę i splukano do zlewki 600 cm<sup>3</sup> wody. Do tak otrzymanej zawiesiny, wkroplono przy mieszanii, w ciągu 3 godz., roztwór 9,6 gr.  $KMnO_4$  w 600 cm<sup>3</sup> wody, grzejąc lekko przy końcu wkraplania. Nadmiar nadmanganianu rozłożono alkoholem i ciecz przesączono. Osad dwutlenku manganu wygotowano 500 cm<sup>3</sup> wody i przesączono, łącząc ten przesącz z prze-



sączem pierwszym. Ciecz odparowano na łaźni wodnej do objętości kilku  $\text{cm}^3$ , i wykrystalizowaną po oziębieniu sól potasową zebrano na pompie. Następnie związek ten przekrystalizowano dwukrotnie z małej ilości wody i przemyto rozcieńczonym alkoholem. Zgęszczony, wodny roztwór soli potasowej zadano na zimno małym nadmiarem kwasu solnego. Obfitą krystalizację wolnego kwasu zebrano na sączku, przemyto wodą i alkoholem i wysuszono na powietrzu. Wydatek około 1 gr.

I. 0,2006 gr. substancji, wysuszonej na powietrzu, dało przy spalaniu 0,0643 gr. wody i 0,3929 gr. bezwodnika węglowego;

II. 0,2006 gr. substancji, wysuszonej na powietrzu, dało przy grzaniu w  $150^\circ \text{C}$ . 0,0100 gr. wody i 0,0405 gr. bezwodn. węglowego;

III. 0,6869 gr. substancji, wysuszonej na powietrzu, zużyło przy miareczkowaniu, wobec fenoltaleiny,  $12,0 \text{ cm}^3$  ługu sodowego, zawierającego 0,0116 gr. NaOH w  $1 \text{ cm}^3$ ;

IV. 0,2197 gr. subst., wysusz. na powietrzu, zużyło przy miareczkowaniu  $3,78 \text{ cm}^3$  ługu sodowego, zawierającego 0,0116 gr. NaOH w  $1 \text{ cm}^3$ .

Oblicza się na wzór:		Znaleziono:			
$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	IV.
wodoru	3,52%	3,56%	—	—	—
węgla	54,27%	53,42%	—	—	—
wody kryst.	4,52%	—	4,98%	—	—
bezw. węgl.	22,11%	—	20,18%	—	—
ciężar cząst.	199	—	—	203,2	196,6

2-kwas-4-oksychinazoliny jest substancją krystaliczną, barwy białej, struktury ziarnistej. Ogrzany, w  $150^\circ \text{C}$ ., traci wodę i bezwodnik węglowy, grzany wyżej, topi się w  $212^\circ \text{C}$ . t j. w temperaturze topnienia 4-oksychinazoliny.

W wodzie zimnej rozpuszcza się bardzo trudno, w wodzie wrzącej traci bezwodnik węglowy. Kwas jest prawie nierozpuszczalny w alkoholu. Posiada charakter silnie kwaśny, tworzy sole jedno-metaliczne, zaś z kwasami mineralnymi nie daje połączeń.

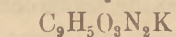
#### Sól potasowa $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2\text{K}$ .

Otrzymana w procesie utlenienia i przekrystalizowana z wody sól, przedstawia substancję białą, krystaliczną, łatwo rozpuszczalną w wodzie.

0,4395 gr. soli potasowej, wysuszonej w 110° C., dało po wytrąceniu kwasu, odparowaniu przesączu z kwasem siarkowym i wyprażeniu, 0,1639 gr. siarczanu potasowego;

Oblicza się na wzór:

Znaleziono:



potasu 17,14%

16,73%.

Otrzymanie 2-kwasu-oksychinazoliny przez utlenienie 2-mety 4-oksychinazoliny.

3 gr. metylooksychinazoliny rozpuszczono w 2 litr. wody, zadanej 1,1 gr. KOH. Do roztworu tego, utrzymywanego w temp. 40 - 45° C., wlewano partjami po 50 cm<sup>3</sup>, w ciągu 4 dni, roztwór 7,2 gr. KMnO<sub>4</sub> w 1 litrze wody. Płyn podgęszczono, odsączono od MnO<sub>2</sub> i w końcu odparowano na łaźni wodnej do objętości 30 cm<sup>3</sup>. Po ostygnięciu, odsączono od niezmienionej metylooksychinazoliny, zaś przesącz podgęszczono do objętości 8 cm<sup>3</sup>. Wykryształowaną sól potasową kwasu oksychinazoliny zebrano na sączek, przemyto małą ilością rozcieńczonego alkoholu i przekryształowano z kilku cm<sup>3</sup> wody.

Nasycony na zimno wodny roztwór soli rozłożono małym nadmiarem kwasu solnego i wydzielony kwas zebrano na sączek, przemywając wodą i alkoholem. Ważył 0,8 gr.

We wszystkich własnościach okazał on się identycznym z kwasem otrzymanym z utlenienia oksybenzonaftyrydyny.

Otrzymanie 4-oksychinazoliny przez rozkład 2-kwasu-4-oksychinazoliny.

1 gr. kwasu ogrzewano 2 godz. w suszarce w 150° C., poczem produkt grzania przekryształowano z ksylołu. Substancja przedstawia pilśń białą o p. t. 212° C., niezmienną przy zmieszaniu tego ciała z preparatem 4-oksychinazoliny, otrzymanym na innej drodze.

I. 0,1337 gr. subst. wysuszonej w 110° C., dało przy spalaniu 0,0539 gr. wody i 0,3239 gr. bezwodn. węglowego;

II. 0,2261 gr. subst. wysuszonej w 110° C., dało przy spalaniu mieszaniną chromową 0,5427 gr. CO<sub>2</sub>, zaś do zneutralizowania oddestylowanego amoniaku, powstałego przy spalaniu w formie siarczanu, zużyto 32,3 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Oblicza się na wzór:		Znaleziono:	
$C_8H_8ON_2$		I.	II.
węgla	65,76%	66,03%	65,50%
wodoru	4,11%	4,47%	—
azotu	19,32%	—	20,02%

Otrzymanie 6-oksydwubenzo-1,12-naftyrydyny.

8,7 gr. 2-chlorochinoliny, 15 gr. kwasu antranilowego i 0,35 gr. pyłu miedziowego. ogrzano w kolbie litrowej, na wolnym ogniu, do stopienia. Gdy reakcja zaczęła się, grzanie przerwano. Po samoczynnym przereagowaniu zawartości kolby, stopioną ciecz rozlano, przez pochylanie kolby, na całą jej wewnętrzną powierzchnię. Zimny stop przepłukano kilka razy eterem, celem usunięcia nieprzereagowanej chlorochinoliny, poczem pozostałość rozpuszczono w 40 cm<sup>3</sup> 20% kwasu solnego i roztwór rozcieńczono 600 cm<sup>3</sup> wody. Po ostygnięciu cieczy, odsączeniu od wydzielonych ciał żywcowatych, przesącz zadano nadmiarem amoniaku.

Wydzieloną oksydwubenzonaftyrydynę, zebrano na pompie i przemyto wodą; zaś z przesączu po niej, wydzielono kwas chinoiloantranilowy, w sposób podany w następnym rozdziale.

Z substancji żywcowatej, przez rozpuszczenie w kwasie solnym, rozcieńczenie roztworu wodą, odsączenie od ponownie wydzielonej żywicy i zadanie przesączu amoniakiem, wydzielono dalszą część oksydwubenzonaftyrydyny.

Surowa oksydwubenzonaftyrydyna ważyła 6,45 gr.

Surowy związek oczyszczono przez siarczan i krystalizację z acetonu.

I, 0,1975 gr. subst., wysuszonej w 105° C., dało przy spalaniu 0,5654 gr. CO<sub>2</sub> i 0,0743 gr. H<sub>2</sub>O;

II. 0,1440 gr. subst., wysuszonej w 105° C., dało przy spalaniu 14,7 cm<sup>3</sup> azotu, w temp. 21° C., pod ciśnieniem 735 m/m Hg.

Obliczna się na wzór:		Znaleziono:	
$C_{16}H_{10}ON_2$		I.	II.
węgla	78,05%	78,07%	—
wodoru	4,07%	4,18%	—
azotu	11,38%	—	11,49%

6-oksydwubenzo-1,12-naftyrydyna przedstawia jasno-żółte igły o p. t. 170° C., w wyższej temperaturze sublimuje. W wodzie, amo-

niaku i alkaliach praktycznie nierozpuszczalna, daje z kwasami mineralnymi miernie rozpuszczalne, nieznacznie hydrolizujące się, sole. Rozpuszcza się w acetonie i benzolu, zaś w eterze i ligroinie jest prawie nierozpuszczalna. Tworzy trudno rozpuszczalny chromian. Grzana w roztworze zgęszczonego kwasu siarkowego sulfonuje się łatwo, w temp. 140° C. Nie tworzy acetylo-pochodnej.

Siarczan  $C_{16}H_{10}ON_2 \cdot H_2SO_4$ .

1 gr. związku rozpuszczono na gorąco w 25 gr. 13%-ego kwasu siarkowego. Wydzielone po oziębieniu kremowe igły, zebrano na sączku, przemyto rozcieńczonym kwasem siarkowym i alkoholem i wysuszono na powietrzu. Ważył 1,4 gr. Z wodą hydrolizuje się częściowo, topi się w 270° C., wody krystalizacyjnej nie zawiera.

0,2501 gr. subst. wysuszonej na powietrzu, zużyło przy miareczkowaniu wobec fenolftaleiny 5,0 cm<sup>3</sup> ługu sodowego zawierającego 0,0116 gr. NaOH w 1 cm<sup>3</sup>.

Oblicza się na wzór:	Znaleziono:
$C_{16}H_{10}ON_2 \cdot H_2SO_4$	
kwasu siarkowego 28,48%	28,38%

Chromian  $C_{16}H_{10}ON_2 \cdot H_2CrO_4$ .

10 gr. oksydwubenzonaftyrydyny rozpuszczono na gorąco w 100 gr. kwasu octowego i zadano roztworem 8,2 gr. CrO<sub>3</sub> w 50 gr. kwasu octowego i 5 gr. wody. Wykryształizowane igły, barwy ceglastej, zebrano na sączku, przemyto kwasem octowym i wysuszono na powietrzu. Ważył 11,5 gr. Związek jest trudno rozpuszczalny w wodzie.

0,1862 gr. soli, wysuszonej w 120° C., dało po spaleniu 0,0367 gr. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Oblicza się na wzór:	Znaleziono:
$C_{16}H_{10}ON_2 \cdot H_2CrO_4$	
kwasu chromowego 32,42%	30,61%

Otrzymanie 2-chinoilooantranilowego kwasu.

Amoniakalne przesącze po wyosobnieniu oksydwubenzonaftyrydyny, zadano kwasem octowym, a wydzielony przytem. surowy kwas zebrano i wygotowano dwa razy po 200 cm<sup>3</sup> wody. Oczy-

szczony w ten sposób produkt ważył 2,3 gr. Celem dalszego czyszczenia, rozpuszczono go w 20 cm<sup>3</sup> kwasu solnego 8%-ego na gorąco i zadano 20 cm<sup>3</sup> kwasu solnego zgęszczonego. Wykryształizowany chlorowodorek zebrano, przemyto kilku kroplami 20%-ego kwasu solnego i rozpuszczono w 60 cm<sup>3</sup> wody. Po zadaniu roztworu małym nadmiarem amoniaku, przesączono i przesącz ukwaszono w stanie wrzenia, kwasem octowym. Wytworzony, kanarkowo-żółty, bezpostaciowy osad przeszedł po chwili w białą, piaszczystą substancję, którą zebrano na sączek, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu.

I. 0,1812 gr. subst., wysuszonej w 105° C., dało przy spaleniu 0,4835 gr. CO<sub>2</sub> i 0,0762 gr. H<sub>2</sub>O;

II. 0,4930 gr. subst., wysuszonej na powietrzu, zużyło przy miareczkowaniu wobec fenoltaleiny 6,4 cm<sup>3</sup> ługu sodowego, zawierającego 0,01161 gr. NaOH w 1 cm<sup>3</sup>;

III. 0,1720 gr. subst., wysuszonej w 105° C., dało przy godzinnym grzaniu w 210° C. 0,0103 gr. H<sub>2</sub>O i 0,0025 gr. CO<sub>2</sub>.

		Znaleziono:		
	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	I.	II.	III.
węgla	72,73%	72,74%	—	—
wodoru	4,54%	4,67%	—	—
liczba neutraln.	264	—	265,8%	—
wody wydzielonej przy zamknięciu	6,82%	—	—	5,99%

Kwas 2-chinoiloantranilowy przedstawia substancję białą, drobno-kryształiczną, bardzo trudno rozpuszczalną w wodzie i innych rozczynnikach. Posiada charakter amfoterny, z przewagą kwaśnego. Topi się w 209° C. Stopiony lub grzany z kwasem siarkowym, wydziela cząstkę wody, przechodząc w oksydwubenzonaftyrydynę.

#### Sól barowa (C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Ba.4H<sub>2</sub>O.

1 gr. kwasu zobojętniono mianowanym ługiem sodowym i rozcieńczono do objętości 100 cm<sup>3</sup> wodą. Wrzący roztwór, zadano wrzącym roztworem chlorku barowego i przesączono szybko. Wydzielona z przesączu bezkształtna, biała sól, przeszła po 24 godz. w ciężki, kryształiczny, kanarkowo-żółty osad, który zebrano na sączku, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu. Związek rozpuszcza się w wodzie trudno, krystalizuje z 4 cząsteczkami wody krystalizacyjnej.

I. 0,3119 gr. subst., wysuszonej na powietrzu, straciło przy suszeniu w 130° C. 0,0265 gr. wody;

II. 0,3102 gr. subst., wysuszonej na powietrzu, dało przy wyprażeniu z kwasem siarkowym 0,0969 gr. BaSO<sub>4</sub>;

Oblicza się na wzór:

Znaleziono:

	$(C_{16}H_{11}O_2N_2)_2Ba \cdot 4H_2O$		
wody krystalizacyjnej	9,79%	8,50%	—
baru	18,68%	—	18,38%

Zamknięcie kwasu 2-chinoiloantranilowego na oksydwubenzonaftyrydynę.

0,7 gr. kwasu grzano 3½ godz. w 120° C. z 7 gr. zgęszczonego kwasu siarkowego. Produkt reakcyi wlano do 30 cm<sup>3</sup> wody i zadano małym nadmiarem amoniaku. Wydzieloną oksydwubenzonaftyrydynę, zebrano na sączku i przekrystalizowano z benzolu.

Preparat sam dla siebie, lub w mieszaninie z innym preparatem oksydwubenzonaftyrydyny, topił się ostro w 170° C.

Otrzymanie sulfokwasu oksydwubenzonaftyrydyny.

1 gr. oksydwubenzonaftyrydyny lub kwasu chinoiloantranilowego, grzano 4 godz. w 120—140° C. z 10 gr. zgęszczonego kwasu siarkowego. Produkt ogrzewania wlano po ostygnięciu do 50 cm<sup>3</sup> wody, zadano małym nadmiarem amoniaku i odsączono od nieprze-reagowanej odsydwubenzonaftyrydyny. Przesącz wygotowano od amoniaku i ukwaszono kwasem solnym w nadmiarze. Wykrystalizowany sulfokwas, zebrano na sączek, przemyto wodą i oczyszczono przez rozpuszczenie w amoniaku i ponowne wytrącenie kwasem solnym.

I. 0,1936 gr. subst., wysuszonej w 120° C., dało przy spaleniu 0,4188 gr. CO<sub>2</sub> i 0,0524 gr. H<sub>2</sub>O;

II. 0,1006 gr. subst., wysuszonej na powietrzu, zużyło przy neutralizacyi wobec fenoltaleiny 10,5 cm<sup>3</sup> ługu sodowego. zawierającego 0,00116 gr. Na OH w 1 cm<sup>3</sup>.

Oblicza się na wzór:

Znaleziono:

	$C_{16}H_{10}O_4N_2S$		
węgla	58,89%	58,98%	—
wodoru	3,09%	3,01%	—
liczba neutralizacyi	326	—	330

Sulfokwas oksydwubenzonaftyrydyny przedstawia igły barwy żółtej; w wodzie i innych rozczynnikach rozpuszcza się bardzo trudno; grzany w kapilarze zwęglą się bez stopienia.

Otrzymanie 6, 7-chinonu dwubenzono- 1, 12-naftyrydyny.

5 gr. oksydwubenzonaftyrydyny roz tarto z 700 cm<sup>3</sup> wody na papkę, zadano 15 cm<sup>3</sup> 1/n roztworu NaOH i do tej zawiesiny wkroplono przy mieszaniu, w ciągu 3 godz., w temp. około 75° C., roztwór 10 gr. KMnO<sub>4</sub> w 800 cm<sup>3</sup> wody. Gorącą ciecz zadawano na stopnie porcyami, stężonym roztworem kwasu szczawiowego. aż do zupełnego rozpuszczenia dwutlenku manganu i w temperaturze wrzenia przesączono. Osad wygotowano z 200 cm<sup>3</sup> wody, zebrano na sączek i po splukaniu do zlewki 100 cm<sup>3</sup> wody, zagotowano z dodatkiem 20 cm<sup>3</sup> zgęszczonego kwasu solnego. Uwolniony w ten sposób od soli kwasu szczawiowego chinon, odsączono i przemyto w pierw rozcieńczonym kwasem solnym, potem wodą. Celem zupełnego usunięcia kwasu solnego, wodną zawiesinę chinonu ogrzano z małym nadmiarem amoniaku i po odsączeniu przemyto wodą, wysuszono na powietrzu i przekryształizowano z lodowego octu. Wydatek około 2 gr.

I. 0,1836 gr. subst., wysuszonej w 110° C., dało przy spalaniu 0,4943 gr. CO<sub>2</sub> i 0,0550 gr. H<sub>2</sub>O;

II. 0,1838 gr. subst., wysuszonej w 110° C., dało przy spalaniu 0,4950 gr. CO<sub>2</sub> i 0,0551 gr. H<sub>2</sub>O;

III. 0,1355 gr. subst., wysuszonej w 110° C., dało przy spalaniu 14,0 cm<sup>3</sup> azotu, zebranego nad 23% ługiem, w temp. 20° C., przy ciśnieniu barom. 733 m/m Hg.;

IV. 0,1537 gr. subst., wysuszonej w 110° C., dało przy spalaniu 15,8 cm<sup>3</sup> azotu, zebranego nad 23% ługiem, w temp. 28° C., przy ciśn. barom. 735 m/m Hg.

Oblicza się na wzór:		Znaleziono:			
C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>		I.	II.	III.	IV.
węgla	73,04%	73,42%	73,45%	—	—
wodoru	3,08%	3,32%	3,33%	—	—
azotu	10,76%	—	—	11,37%	10,85%

Chinon dwubenzonaftyrydyny przedstawia igły żółte z połyskiem, topiące się bez rozkładu w 258° C.. Daje się przesublimować. W wodzie praktycznie nierozpuszczalny, rozpuszcza się

trudno w alkoholu i ksylolu, łatwiej w lodowym occie. Związek posiada bardzo słaby charakter zasadowy; w stężonym kwasie solnym jest bardzo trudno rozpuszczalny, w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z barwą czerwoną. Ogrzany z alkoholowym ługiem przechodzi do roztworu, wykazując przejście barw przez indygowo-niebieską do zgniło zielonej. Redukowany cyną i kwasem solnym daje hydro pochodną, która działaniem ługu i tlenu powietrza rozczepia się ilościowo na kwas antranilowy.

Redukcja i rozczepienie chinonu dwubenzonaftyrydyny.

0,5 gr. chinonu zadano, po sproszkowaniu, 100 gr. kwasu solnego dymiącego i 1 gr. cyny, w formie cienkiej blaszki. Przy słabym ogrzewaniu, chinon przeszedł w roztwór bezbarwny. Wtedy cynę wyjęto i po splukaniu wodą i wysuszeniu, zważono. Z różnicy wagi stwierdzono, że 0,32 gr. cyny zużyło się przy redukcji. Roztwór podgęszczono w strumieniu bezwodnika węglowego, aż do początku krystalizacji podwójnej soli cynowej. Po oziębieniu, sól zebrano na sączku i przemyto 20% kwasem solnym. Następnie splukano ją do kolbki 50 cm<sup>3</sup> wody, zadano 20 gr. 10%-ego ługu sodowego, ogrzano i po dodaniu dalszych 20 gr. ługu, gotowano, przepędzając przez ciecz powietrze. Wytworzony pod wpływem ługu ciemno-brunatny osad, rozpuścił się z czasem zupełnie, z wytworzeniem drobnej ilości (0,025 gr.) substancji fiołkowej. Po przesączeniu, gorącą ciecz neutralizowano w pierw kwasem solnym, wkońcu octowym do słabo kwaśnej reakcji. Następnie odsączono od wydzielonego wodorotlenku cyny, zaś przesącz wyklęcono czterokrotnie po 150 cm<sup>3</sup> eteru. Z roztworu eterowego, wysuszonego chlorkiem wapniowym, odpędzono główną masę eteru, zaś pozostałość przelano do parowniczk i pozostawiono do wyschnięcia. Wydzielona w tych warunkach substancja krystaliczna, ważyła 0,46 gr. i topniała w 140–143° C. Zidentyfikowałem ją z kwasem antranilowym na podstawie charakterystycznych jego reakcji i temperatury topliwości mieszaniny.

Otrzymanie benzol-7-azo-6-oksydwbubenzonaftyrydyny.

0,5 gr. chinonu ogrzewano z 0,43 gr. fenylohydrazyny bezpośrednio w temp. 130–140° C., lub gotowano oba ciała w roztworze 15 gr. ksylolu. Po trzech godzinach dodano 0,4 gr. fenylo-



hydrazyny i grzano jeszcze dwie godziny. Produkt reakcji przemyto eterem i przekryształizowano kilkakrotnie z benzolu.

I. 0,1819 gr związku, wysuszonego w 110° C, dało przy spalaniu 0,5017 gr. CO<sub>2</sub> i 0,0675 gr. H<sub>2</sub>O;

II. 0,0923 gr. związku, wysuszonego w 110° C., dało przy spalaniu 14,1 cm<sup>3</sup> azotu, zebranego nad wodą w temp. 20,2° C., przy ciśn. barom. 735 mm Hg.

Oblicza się na wzór:		Znaleziono:	
C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> ON <sub>2</sub> N=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		I.	II.
węgla	75,43%	75,22%	—
wodoru	4,00%	4,12%	—
azotu	16,00%	—	16,74%

Benzol-azo-oksydwubenzonaftyrydyna przedstawia igły barwy pomarańczowej o p. t. 241° C. W kwasach bardzo trudno rozpuszczalna, daje się kryształizować z benzolu. Ulega trudno działaniu środków redukcyjnych.

10806

